

#6

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :

Thibaut MONTANARI et al.

Serial No. : Not Yet Assigned

Filed : January 25, 2002

For : POLYAMIDE-BASED TRANSPARENT COMPOSITION



**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D. C. 20231

Sir:

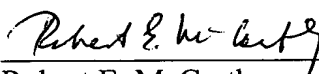
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under U.S.C. § 119:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO.</u></b>	<b><u>FILING DATE</u></b>
<b>FRANCE</b>	<b>0101114</b>	<b>1-26-2001</b>

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 CFR 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account #13-3402.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Robert E. McCarthy  
Registration No. 46,044  
Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: ATOCM-246

Date: January 28, 2002





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **26 DEC. 2001**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>26 JAN 2001</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0101114</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>28 JAN. 2001</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  ATOFINA Département Propriété Industrielle Cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX  Monsieur Henry NEEL	
<b>V s références pour ce dossier</b> (facultatif) HN/fo - AM 1732			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  COMPOSITION TRANSPARENTE À BASE DE POLYAMIDE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	4/8, cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 26 JAN 2001 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0101114 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>V s références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		HN/fo - AM 1732	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		NEEL	
Prénom		Henry	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 8901	
Adresse	Rue	Cours Michelet - La Défense 10	
	Code postal et ville	92091	PARIS LA DEFENSE CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 49 00 80 65	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 49 00 80 87	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Henry NEEL Mandataire L.422.5 PP.351		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## COMPOSITION TRANSPARENTE À BASE DE POLYAMIDE

---

### 5 [Domaine de l'invention]

La présente invention concerne une composition transparente à base de polyamide. La présente invention concerne aussi les objets obtenus à partir de cette composition et les procédés de préparation de tels objets.

10 Les polyamides sont des polymères très utilisés pour leurs nombreuses propriétés. En effet les polyamides présentent certaines ou toutes des propriétés énumérées ci-après : transparence, résistance aux chocs, à la traction et/ou la compression, tenue élevée aux agressions extérieures, telles que froid, chaleur, agents chimiques, rayonnements notamment UV, et autres.

15 Aussi a-t-on vu apparaître des objets à base de polyamides, tels que par exemple des montures de lunettes, boîtiers divers, équipements pour automobile, matériels chirurgical, emballage, articles de sport et skis en particulier le dessus du ski. Ces objets doivent le plus souvent porter des inscriptions diverses, comme les caractéristiques du produit vendu dans le cas

20 d'un emballage réalisé en polyamide. Ces produits doivent aussi souvent être décorés.

Un exemple de produit devant être décoré est le ski en particulier le dessus. On a donc naturellement cherché à décorer les polyamides selon les techniques habituellement utilisées et notamment celle par sublimation. Cette

25 technique, dite de décoration par sublimation ou transfert thermique, consiste à recouvrir l'objet à décorer d'une couche de pigments à une température comprise entre 80 et 220°C, et à chauffer l'ensemble à une température donnée. Les pigments sont dits sublimables, mais cette technique est efficace avec des pigments qui peuvent migrer dans la structure du polymère. En fait,

30 l'homme de l'art comprend ce terme de "décoration par sublimation" sans qu'il soit nécessaire de développer plus en détail ici. La température à laquelle on porte l'objet à décorer doit être suffisamment élevée, pour provoquer la sublimation ou transfert thermique des pigments, qui peuvent alors pénétrer,

par diffusion, dans la structure du polymère, si celui-ci présente une morphologie adéquate. Le polymère doit bien sûr résister à la température utilisée lors de la décoration par sublimation.

## 5 [L'art antérieur et le problème technique]

Les polyamides de l'art antérieur ne présentent pas toujours les propriétés requises pour être décorés par sublimation. Si le polyamide est cristallin ou semi-cristallin, il résiste à des températures élevées et les conditions parfois sévères de mise en oeuvre de la décoration par sublimation peuvent être utilisées avec ce polyamide. Cependant, les polyamides cristallins ou semi-cristallins ne sont pas transparents et leur opacité les rend impropres à une utilisation lorsque la transparence est recherchée. Si le polyamide est amorphe, il est donc transparent et en raison de cette transparence pourrait convenir dans des applications où cette propriété de transparence est recherchée. Cependant, lorsque la température utilisée pour la sublimation est inférieure à la température de transition vitreuse, le polyamide ne présente pas une structure suffisamment désorganisée et les pigments sublimables diffusent difficilement dans la masse du polyamide. La couleur résultante est pâle et donc impropre à la commercialisation. Lorsque la température utilisée pour la sublimation est supérieure à la température de transition vitreuse, le polyamide se déforme de façon rédhibitoire et donc est impropre à l'usage auquel il est normalement destiné.

Les brevets FR-A-2 575 756 et FR-A-2 606 416 décrivent des compositions polyamides amorphes à base de BACM (bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane), BAMCM (bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane), ou autres diamines cycloaliphatiques, d'acide iso- ou téréphtalique, et d'autres polyamides. Ces polyamides présentent des propriétés de transparence et sont utiles pour la fabrication d'objets moulés. Ce document décrit une température de moulage qui peut être aussi élevée que 310°C.

Les brevets JP-60-215053 et 60-215054 décrivent et revendiquent des alliages comprenant d'une part un polyamide transparent et d'autre part un



polyamide cristallin. Le polyamide transparent est constitué de motifs aliphatiques en tant que composant monomère essentiel choisis parmi le lauryllactame, l'acide 12-aminododécanoïque ou 11-amino-undécanoïque, et des motifs cycliques. Les exemples donnés pour ces polyamides transparents  
5 font apparaître en tant que motifs cycliques une diamine cycloaliphatique, le bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane et un diacide aromatique, l'acide isophtalique. Le polyamide cristallin est constitué de polyamide-12 et/ou -11, ou de copolyamide ayant comme monomère essentiel un motif 12 et/ou 11.

Le brevet FR-A-2 021 910 décrit des compositions de polyamides  
10 comprenant de 40 à 99% en poids d'un polyamide amorphe à base d'acides aromatiques et de 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et 60 à 1% en poids d'un polyamide aliphatique. Les objets obtenus présentent une transparence, une bonne rigidité, sont résistants aux chocs et à l'eau. Les polyamides sont utilisés pour la fabrication par moulage d'objets creux tels que  
15 des bouteilles. Les températures utilisées sont des températures classiques.

Le brevet US-A-4 404 317 décrit des compositions de polyamides telles que 6,I/6,T/BACM,I/BACM,T qui présentent des propriétés utiles pour la fabrication d'objets. Ces polyamides sont obtenus par mélange à une température comprise entre 270 et 300°C. Les mélanges présentent, selon ce  
20 document, des propriétés de résistance aux solvants, de stabilité thermique, de conservation des propriétés mécaniques dans des conditions humides. US-A-4 404 317 décrit les conditions de mélange, telles que la température, pour divers polyamides; en particulier, il est recommandé de ne pas dépasser 300°C à cause de la dégradation du polyamide cristallin ainsi que du polyamide  
25 amorphe. Il est aussi connu que les polyamides cristallins (dont le PA-12 ou PA-6,12) présentent une température de dégradation de l'ordre de 270 DEG C, tant pour le moulage-injection que pour l'extrusion. Cette température peut être portée pour des temps très courts ou en présence d'un stabilisant à une température d'environ 300°C.

30 Le brevet EP 628602 décrit des mélanges de polyamide amorphe et de polyamide semi cristallin. Les exemples ont été réalisés sur une extrudeuse bi-vis Werner 30 équipée d'un profil malaxeur, à une température matière de 330

à 340°C, à partir d'une part de polyamide semi-cristallin PA-11 de viscosité inhérente 1,38 dl/g et d'autre part de polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, T/BMACM, I. Celui-ci est synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso- et téréphtalique (IA et TA) dans un rapport molaire 1/1/0,3/0,7. Ce polyamide amorphe présente une température de transition vitreuse de 170°C et une viscosité inhérente de 1,05 dl/g. Les mélanges à la sortie de la filière de l'extrudeuse Werner sont refroidis sous forme de jonc dans un bac rempli d'eau froide, découpés en granulés et étuvés à 80°C sous vide pendant 12 heures de façon à éliminer l'humidité.

L'art antérieur a décrit soit des polyamides semi cristallins, soit des polyamides amorphes soit encore leurs mélanges. Les polyamides semi cristallins et les polyamides amorphes ne conviennent pas pour les objets devant être décorés par sublimation. Quant aux mélanges de polyamides semi cristallin et de polyamide amorphe le polyamide amorphe contient toujours des motifs aromatiques, en général de l'acide isophtalique ou téréphtalique, ce qui oblige à utiliser des températures élevées pour leur mélange d'où un risque de dégradation et un coût d'autant plus élevé que la température est élevée. De plus ces polyamides à motifs aromatiques ont un module de flexion élevé et sont donc rigides et donc difficiles à mettre en œuvre par exemple pour les disposer sur un ski au cours de la fabrication du ski.

On a maintenant trouvé une composition transparente à base de polyamide constituée essentiellement d'un mélange de polyamide aliphatique et d'un polyamide contenant des motifs cycloaliphatiques mais pas de motifs aromatiques.

#### [Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une composition transparente comprenant en poids, le total étant 100%:

5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation:

- 5
- soit d'au moins une diamine choisie parmi les diamines cycloaliphatiques et les diamines aliphatiques et d'au moins un diacide choisi, parmi les diacides cycloaliphatiques et les diacides aliphatiques, l'un au moins de ces motifs diamines ou diacides étant cycloaliphatique,
  - soit d'un acide alpha omega amino carboxylique cycloaliphatique,
  - soit d'une combinaison de ces deux possibilités,
  - et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi les
- 10
- acides alpha omega amino carboxyliques ou les éventuels lactames correspondants, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques,
- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
- 15
- 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
  - 0 à 40% d'un modifiant souple (M),
  - avec la condition que (C)+(D)+(M) est compris entre 0 et 50%,
  - le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

20 Le terme "transparent" correspond à un coefficient de transmission lumineuse supérieur ou égal à 50 %, mesuré à 560 nm et pour une épaisseur de 2 mm. Préférentiellement il est  $\geq 80\%$ .

25 Le terme "polyamide" employé dans la présente description couvre aussi les copolyamides, pouvant contenir des tiers monomères en une proportion n'affectant pas les qualités essentielles des polyamides.

Le terme "semi-cristallin" couvre les (co)polyamides présentant à la fois une température de transition vitreuse  $T_g$  et une température de fusion  $T_f$ .

30 Le terme "amorphe" couvre des polyamides qui passent à l'état liquide ou fondu donc qui peuvent se mettre en oeuvre, au dessus de leur  $T_g$ . Ces polymères n'ont a priori pas de  $T_f$  en DSC. Toutefois il peuvent en avoir une mais son intensité est alors négligeable et n'affecte pas le caractère essentiellement amorphe du polymère.



Les définitions selon la présente invention sont conformes à celles communément acceptées dans l'art. On se référera avantageusement à la publication "ENPLAs, Booklet on Engineering Plastics", section 2.1, pp12-13, Ed.1991, et publiée par "The Japan Engineering Association".

5 La composition de l'invention présente de nombreux avantages :

Elle est semi cristalline comme le polyamide (A) c'est à dire qu'on peut le décorer par sublimation; Les structures cristallines sont suffisamment petites pour que la composition soit transparente.

10 Elle n'est pas trop rigide comme les polyamides semi aromatiques de l'art antérieur. Son module de flexion peut être compris entre 1400 et 600 MPa, la mesure étant faite sur un échantillon conditionné 15 jours à 23°C et 50% RH (humidité relative). En effet le PA 11 a un module de flexion de 1000 MPa considéré comme moyen par comparaison avec un polyamide rigide de module de flexion de 2000 MPa et un polyamide souple de module de flexion de 500  
15 MPa.

Elle est ductile, a une bonne tenue au choc et à la fissuration ainsi qu'une bonne résistance à l'abrasion. Un objet telle une feuille se prêtera bien aux diverses opérations de façonnage (formage à froid, emboutissage) qui peuvent être nécessaires pour obtenir un produit fini tel un ski.

20 De plus elle a une faible sensibilité à l'humidité, essentiellement dans la mesure où, pour (A), les monomères employés ont au moins 9 atomes de carbone, par exemple: PA11, PA12, PA10.12, coPA10/9.12. Grâce à la nature semi-cristalline de (A), elle a une bonne tenue chimique et au stress cracking, une bonne tenue au vieillissement.

25 Elle se fabrique facilement car la température à partir de laquelle il y a formation d'un matériau transparent est suffisamment basse pour être très proche et même identique, voir même inférieure, à la température usuelle de compoundage (malaxage à l'état fondu dans une extrudeuse ou un mélangeur) de (A). Typiquement cette température se situe aux environs de 270°C. Cette  
30 température est d'autant plus basse que la quantité de (D) est plus élevée. Dans l'art antérieur il faut compounder le polyamide aliphatique et le polyamide semi aromatique vers 310°C ou 340°C. L'avantage de cette température plus

faible est qu'on peut produire ce nouveau matériau dans les conditions usuelles de compoundage, qu'il n'y a pas de dégradation, la composition ne jaunit pas, il n'y a pas ou peu de points noirs ni de gels et la composition est plus facilement recyclable (elle pourra subir plus facilement une nouvelle mise en œuvre).

5 Elle se met en œuvre, typiquement par extrusion, très aisément. Les propriétés du matériau fondu sont adéquates (viscosité suffisante) et stables (pas de fluctuation lors de la production de l'objet), il n'y a pas de fumées ni de dépôt, contrairement à certaines compositions polyamide transparentes de l'art antérieur.

10 L'invention concerne aussi les objets constitués de la composition de l'invention tels que les plaques, les films, les feuilles, les tubes, les profilés, les objets obtenus par injection et en particulier les films et les feuilles qu'on colle ensuite sur les skis.

15 L'invention concerne aussi les objets précédents décorés, par exemple par sublimation, et recouverts d'une couche de protection transparente constituée de la composition de l'invention.

[Description détaillée de l'invention]

20 **S'agissant du polyamide (A) semi cristallin** on peut citer (i) les polyamide aliphatiques qui sont les produits de condensation d'un acide alpha omega amino carboxylique aliphatique, d'un lactame ou les produits de condensation d'une diamine aliphatique et d'un diacide aliphatique et (ii) les autres polyamides pourvu qu'ils soient semi cristallins. Parmi ces autres  
25 polyamides semi cristallins on préfère ceux qui ont des structures cristallines suffisamment petites pour être proches de la transparence, à titre d'exemple on peut citer le PA PACM-12 dans lequel PACM désigne le para amino dicyclohexylméthane et 12 le diacide en C 12.

30 A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemple



de diamines aliphatiques on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemple de diacides aliphatiques on peut citer les acides adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique.

5        Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer, à titre d'exemple et de façon non limitative, les polyamides suivants: polycaprolactame (PA-6); polyundécanamide (PA11); polylauryllactame (PA-12); polybutylène adipamide (PA-4,6); polyhexaméthylène adipamide (PA-6,6); polyhexaméthylène azélamide (PA-6,9); polyhexaméthylène sébaçamide (PA-10  
10 6,10); polyhexaméthylène dodécanamide (PA-6,12); polydécaméthylène dodécanamide (PA-10,12); polydécaméthylène sébaçanamide (PA-10,10) et le polydodécaméthylène dodécanamide (PA-12,12).

Avantageusement (A) provient de la condensation d'un lactame ayant au moins 9 atomes de carbone, d'un acide alpha omega amino carboxylique ayant  
15 au moins 9 atomes de carbone ou d'une diamine et d'un diacide tels que la diamine ou le diacide ont au moins 9 atomes de carbone. Avantageusement (A) est le PA 11 et le PA 12 et de préférence le PA 12. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (A) était un mélange de polyamides aliphatiques.

Selon une autre forme avantageuse (A) est un polyamide équilibré. On  
20 rappelle ci dessous les appellations des polyamides selon leurs extrémités.

Les polyamides selon leur procédé de fabrication et /ou le limiteur de chaîne utilisé peuvent avoir des excès de terminaisons acides, amines ou même avoir une part de terminaisons alkyles ou autres par exemple aryle ou tout autre fonction, découlant de la structure du limiteur choisi. L'excès de  
25 terminaisons acides proviennent d'un limiteur de chaîne diacide, L'excès de terminaisons amines proviennent d'un limiteur de chaîne diamine. Un limiteur de chaîne amine primaire conduit à une chaîne polyamide ayant une extrémité alkyle et une extrémité amine.

Nous appelons polyamide diamine, PAdiNH<sub>2</sub>, un polyamide qui répond  
30 aux critères suivants :

\* possède une certaine quantité de chaînes terminées de part et d'autre par un groupement amine (NH<sub>2</sub>)

\* la quantité de chaînes terminées de part et d'autre par un groupement amine ( $\text{NH}_2$ ) est supérieure à celle des chaînes diacide (s'il y en a)

\* la concentration en groupes amine est globalement supérieure à la concentration en groupes acide.

- 5       \* un PAdiNH<sub>2</sub> est obtenu en ajoutant une diamine comme limiteur de chaîne ou, dans le cas des polyamides à base de diamine et de diacide tel que par exemple le PA6-6, en ajoutant plus de comonomère diamine que de comonomère diacide.

10       Ces polyamides sont donc aussi appelés par simplification PA diamine ou PAdiNH<sub>2</sub>.

Un polyamide est appelé diacide pour les raisons opposées.

Un polyamide est équilibré si

\* on n'a pas rajouté de limiteur ou d'excès d'un des comonomères

- 15       \* si la concentration en amine et en acide est essentiellement équivalente.

20       Pour déterminer la nature des extrémités d'un polyamide et du pourcentage de chaînes ayant ces terminaisons on peut utiliser les méthodes connues de détermination des masses molaires telles que par exemple la SEC (Steric Exclusion chromatography) et les méthodes de dosage des fonctions amines et acides. Dans la présente demande le terme SEC désigne la mesure des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique, cette technique et plus particulièrement son application aux polyamides et aux polyamides blocs polyethers est décrite dans "Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305-3319 (1988)". Quant à la détermination

25       des terminaisons, par exemple pour le PA 6, on dissout l'échantillon dans une solution de phénol dans le méthanol et on titre les amines à l'aide d'une solution d'acide paratoluenesulphonique dans le méthanol. Pour les extrémités acides, toujours pour le PA 6, on dissout l'échantillon dans l'alcool benzilique et on titre les fonctions acides à l'aide d'une solution de potasse dans l'alcool benzylique.

30

S'agissant du polyamide amorphe à motif cycloaliphatique (B) les diamines cycloaliphatiques peuvent être les isomères des bis-(4-

aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane(BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA) et la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN). Les diacides aliphatiques ont été cités plus haut. A titre d'exemple on peut citer le PA-IPDA,12 résultant de la condensation de l'isophorone diamine avec l'acide dodecanedicarboxylique. Le polyamide amorphe (B) peut contenir éventuellement au moins un monomère ou comonomère choisi parmi:

- 10        les acides alpha omega amino carboxyliques,  
          les diacides aliphatiques,  
          les diamines aliphatiques,

ces produits ont été décrits plus haut. A titre d'exemple de (B) on peut citer le PA-IPDA,10, le coPA-IPDA,10/12, le PA-IPDA,12. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (B) était un mélange de plusieurs polyamides amorphes.

**S'agissant du polyamide souple (C) et d'abord les copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers** Ils résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 20        1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.
- 25        3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. Les copolymères (C) sont
- 30        avantageusement de ce type.



Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

5 La masse molaire en nombre  $\overline{M}_n$  des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 600 et 5 000. La masse  $\overline{M}_n$  des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

10 Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un  
15 peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent  
20 de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et avantageusement entre 30 et 70 et une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml. Les MFI  
25 peuvent être compris entre 5 et 50 (235°C sous une charge de 1 kg)

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec  
30 des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.



Des polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

On peut distinguer trois types de copolymères à blocs polyamides et polyéthers. Selon un premier type les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. A titre d'exemple d'acides alpha oméga aminocarboxyliques on peut citer l'acide aminoundecanoïque, à titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame, à titre d'exemple de diacide carboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide decanedioïque et l'acide dodecanedioïque, à titre d'exemple de diamine on peut citer l'hexaméthylène diamine. Avantageusement les blocs polyamides sont en polyamide 12 ou en polyamide 6.

Selon une deuxième type les séquences polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone et sont de faible masse c'est-à-dire  $\overline{M}_n$  de 400 à 1000. A titre d'exemple d'acide alpha oméga aminocarboxylique on peut citer l'acide aminoundécanoïque et l'acide aminododécanoïque. A titre d'exemple d'acide dicarboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulfoisophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ . A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame. Des séquences polyamides obtenues par condensation du lauryllactame en présence d'acide adipique ou d'acide dodécanedioïque et de masse  $\overline{M}_n$  750 ont une température de fusion de 127 - 130°C.

Selon un troisième type les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un

lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique. L'acide alpha oméga aminocarboxylique, le lactame et le diacide carboxylique peuvent être choisis parmi ceux cités plus haut. La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être arylique et/ou cyclique saturée. A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, l'1-aminoethylpipérazine, la bisaminopropylpipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la decaméthylène diamine, la dodecaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyle pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

Dans les deuxième et troisième types les différents constituants de la séquence polyamide et leur proportion sont choisis pour obtenir une température de fusion inférieure à 150°C et avantageusement comprise entre 90 et 135°C.

Des copolyamides à basse température de fusion sont décrits dans les brevets US 4 483 975, DE 3 730 504, US 5 459 230 on reprend les mêmes proportions des constituants pour les blocs polyamides.

Les blocs polyether peuvent représenter 5 à 85 % en poids du copolymère à blocs polyamides et polyéthers. Les blocs polyether peuvent contenir d'autres motifs que les motifs oxyde d'éthylène tels que par exemple de l'oxyde de propylène ou du polytetrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytetraméthylène glycol). On peut aussi utiliser simultanément des blocs PEG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycol appelés aussi polytetrahydrofurane. On utilise avantageusement des blocs PPG ou PTMG. La quantité de blocs polyether dans ces copolymères à blocs polyamides et polyéthers est avantageusement de 10 à 50% en poids du copolymère et de préférence de 35 à 50%.

Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les



blocs polyéther. En pratique on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape.

Le procédé en 2 étapes consiste d'abord à préparer les blocs polyamide à extrémités carboxyliques par condensation des précurseurs de polyamide en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne puis dans  
5 une deuxième étape à ajouter le polyéther et un catalyseur.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé on ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur.

10 Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal (M) choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et le hafnium.

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets  
15 US 4,332,920, US 4,230,838, US 4,331,786, US 4,252,920, JP 07145368A, JP 06287547A, et EP 613919.

S'agissant du procédé en une étape on mélange tous les réactifs utilisés dans le procédé en deux étapes c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le diacide carboxylique limiteur de chaîne, le polyéther et le  
20 catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le procédé en deux étapes décrit plus haut. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames il est avantageux d'ajouter un peu d'eau.

Le copolymère a essentiellement les mêmes blocs polyéthers, les mêmes blocs polyamides, mais aussi une faible partie des différents réactifs  
25 ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Avantageusement, (C) sera choisi de tel sorte qu'il permette "en prime" de mettre moins de (B) pour obtenir une composition transparente.

30 S'agissant du polyamide souple (C) constitué d'un copolyamide il résulte soit de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un

diacide carboxylique soit de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques (ou leurs lactames correspondants eventuels ou d'un lactame et de l'autre sous forme acide alpha oméga aminocarboxylique). Ces constituants ont déjà été définis plus haut.

5 A titre d'exemples de copolyamides on peut citer des copolymères de caprolactame et de lauryl lactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryle lactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/12/6-6), des copolymères de caprolactame, de  
10 lauryle lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-9/11/12), des copolymères de caprolactame, de lauryle lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6/11/12), des copolymères de lauryle lactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6-9/12). Les  
15 copolyamides préférés sont des copolyamides avec un caractère copolymère marqué, c'est à dire avec des proportions essentiellement équivalentes des différents comonomères, ce qui conduit aux propriétés les plus éloignés des homopolymères polyamides correspondants. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (C) était un mélange de plusieurs copolymères à blocs polyamides  
20 et blocs polyethers ou de plusieurs copolyamides ou toutes combinaison de ces possibilités.

**S'agissant du compatibilisant (D) de (A) et (B)** c'est tout produit qui fait baisser la température nécessaire pour rendre le mélange de (A) et (B)  
25 transparent. Avantageusement c'est un polyamide. Par exemple si (A) est le PA 12 alors (D) est le PA 11. De préférence c'est un polyamide aliphatique catalysé.

S'agissant du polyamide (D) catalysé c'est un polyamide comme décrit plus haut pour (A) mais contenant un catalyseur de polycondensation tel que un  
30 acide minéral ou organique, par exemple de l'acide phosphorique. Le catalyseur peut être ajouté dans le polyamide (D) après sa préparation par un procédé quelconque ou, tout simplement et c'est ce que l'on préfère, être le

reste du catalyseur utilisé pour sa préparation. "Polyamide catalysé" veut dire que la chimie va se poursuivre au delà des étapes de synthèse de la résine de base et donc au cours des étapes ultérieures de la préparation des compositions de l'invention. Des réactions de polymérisation et/ou  
5 dépolymérisation pourront avoir très substantiellement lieu au cours du mélange des polyamides (A) et (B) et (D) pour préparer les compositions de la présente invention. Typiquement, la demanderesse pense (sans être liée par cette explication) que l'on continue à polymériser (allongement de chaîne) et à  
10 brancher les chaînes (par exemple pontage par le biais de l'acide phosphorique). De plus ceci peut être considéré comme une tendance au rééquilibrage de l'équilibre de polymérisation, donc une sorte d'homogénéisation. Il est cependant recommandé de bien sécher (et avantageusement de bien maîtriser les niveaux d'humidité) les polyamides pour éviter des dépolymérisations. La quantité de catalyseur peut être comprise  
15 entre 5 ppm et 15000 ppm d'acide phosphorique par rapport la résine (D). Pour d'autres catalyseurs, par exemple l'acide borique, les teneurs seront différentes et peuvent être choisies de façon appropriée selon les techniques habituelles de la polycondensation des polyamides.

20 **S'agissant du modifiant souple (M)** à titre d'exemple on peut citer les polyoléfines fonctionnalisées, les polyesters aliphatiques greffés, les copolymères à blocs polyéther et blocs polyamide éventuellement greffés, les copolymères de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle et/ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. Les copolymères à blocs polyéther et  
25 blocs polyamide peuvent être choisis parmi ceux qu'on a cités plus haut pour (C), on choisit plutôt des copolymères souples c'est à dire ayant un module de flexion inférieur à 200 MPa.

Le modifiant peut être aussi une chaîne de polyoléfine ayant des greffons polyamide ou oligomères de polyamide ; ainsi il a des affinités avec les  
30 polyoléfines et les polyamides.

Le modifiant souple peut être aussi un copolymère à blocs ayant au moins un bloc compatible avec (A) et au moins un bloc compatible avec (B).

La polyoléfine fonctionnalisée est un polymère comprenant des motifs alpha oléfine et des motifs époxyde ou acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique.

A titre d'exemple, on peut citer les polyoléfines ou encore les polymères  
5 blocs SBS, SIS, SEBS, EPR (appelé aussi EPM) ou EPDM greffés par des  
époxydes insaturés tels que le (méth.)acrylate de glycidyle, ou par des acides  
carboxyliques tels que l'acide (méth.)acrylique ou encore par des anhydrides  
d'acides carboxyliques insaturés tels que l'anhydride maléique. EPR désigne  
les élastomères éthylène-polypropylène et EPDM les élastomères éthylène-  
10 polypropylène-diène.

On entend par polyoléfine un polymère comprenant des motifs oléfines  
tels que par exemple des motifs éthylène, propylène, butène-1, ou tout autre  
alpha oléfine. A titre d'exemple, on peut citer :

- les polyéthylènes tels que les LDPE, HDPE, LLDPE ou VLDPE, le  
15 polypropylène, les copolymères éthylène / propylène, ou encore les PE  
métallocènes ;

- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les  
sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés, ou les esters vinyliques  
d'acides carboxyliques saturés.

20 Avantageusement, la polyoléfine est choisie parmi le LLDPE, le VLDPE,  
le polypropylène, les copolymères éthylène / acétate de vinyle ou les  
copolymères éthylène / (méth.)acrylate d'alkyle. La densité peut être  
avantageusement comprise entre 0,86 et 0,965, le Melt Flow Index (MFI) peut  
être compris entre 0,3 et 40.

25 A titre d'exemple de modifiant souple on peut encore citer :

- les copolymères de l'éthylène, d'un époxyde insaturé et éventuellement  
d'un ester ou un sel d'acide carboxylique insaturé ou d'un ester vinylique  
d'acide carboxylique saturé. Ce sont par exemple les copolymères éthylène /  
acétate de vinyle / (méth)acrylate de glycidyle ou les copolymères éthylène /  
30 (méth)acrylate d'alkyle / (méth)acrylate de glycidyle.

- les copolymères de l'éthylène d'un anhydride d'acide carboxylique  
insaturé et/ou d'un acide carboxylique insaturé pouvant être partiellement

neutralisé par un métal (Zn) ou un alcalin (Li) et éventuellement d'un ester d'acide carboxylique insaturé ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. Ce sont par exemple les copolymères éthylène / acétate de vinyle / anhydride maléique ou les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique ou encore les copolymères éthylène / (méth)acrylate de Zn ou Li / anhydride maléique.

- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères éthylène propylène greffés ou copolymérisés avec un anhydride d'acide carboxylique insaturé puis condensés avec un polyamide (ou un oligomère de polyamide) monoaminé.

10 Ces produits sont décrits dans EP 342 066.

Avantageusement, la polyoléfine fonctionnalisée est choisie parmi les copolymères éthylène / (méth.)acrylate d'alkyle / anhydride maléique, les copolymères éthylène / acétate de vinyle / anhydride maléique, les copolymères éthylène propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide 6 monoaminé ou des oligomères mono aminés du caprolactame.

De préférence, c'est un copolymère éthylène / (méth.)acrylate d'alkyle / anhydride maléique comprenant jusqu'à 40% en poids de (méth.)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'anhydride maléique. Le (méth.)acrylate d'alkyle peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

A titre de polyesters aliphatiques greffés on peut citer la polycaprolactone greffée par de l'anhydride maléique, du méthacrylate de glycidyle, des esters vinyliques ou du styrène. Ces produits sont décrits dans la demande EP 711 791.

Il est recommandé de choisir un modifiant souple qui ne réduit pas la transparence de la composition. L'intérêt des compositions (A) + (B), (A) + (B) + (C), (A) + (B) + (C) + (D) précédemment mentionnées est qu'elles ont un indice de réfraction résultant proche de la majorité des modifiants (M) mentionnés. Il est donc possible de rajouter un modifiant (M) de même (ou très proche) indice de réfraction. Ce n'était pas le cas avec les compositions polyamides



transparentes citées dans l'art antérieur car leurs indices de réfraction sont typiquement plus élevés que l'indice de réfraction des modifiant (M) les plus usuels.

5 D'une manière générale le modifiant (M) est utile pour assouplir encore plus ou conférer une propriétés particulière (d'ou son nom de modifiant) sans pour autant que l'on perde les propriétés avantageuses de transparence, de fabrication à basse T° et d'aptitude à la sublimation. Parmi ces propriétés supplémentaires que peut apporter le modifiant, citons : modifiant choc pour améliorer la tenue au choc, modifiant porteur de fonctions réactives pour  
10 améliorer l'adhésion du matériau sur les substrats, modifiant pour donner un aspect mat, modifiant pour donner un toucher soyeux ou glissant, modifiant pour rendre plus visqueux le matériau afin de le mettre en œuvre par soufflage.

Il est avantageux de mélanger les modifiants afin de combiner leurs effets.

15

Des compositions avantageuses sont celles dont les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) et sont décrites dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C+D+M</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>M</b>
complément à 100%	5 à 40	0 à 50	0 à 40	0 à 20	0 à 40
complément à 100%	20 à 30	0 à 50	0 à 40	0 à 20	0 à 40
complément à 100%	5 à 40	0 à 30	0 à 30	0 à 20	0 à 30
complément à 100%	10 à 30	0 à 30	0 à 30	0 à 20	0 à 30
complément à 100%	20 à 30	0 à 30	0 à 30	0 à 20	0 à 30
complément à 100%	10 à 30	0 à 20	0 à 20	0 à 20	0 à 20
complément à 100%	10 à 30	5 à 15	0 à 15	0 à 15	0 à 15
complément à 100%	20 à 30	0 à 20	0 à 20	0 à 20	0 à 20
complément à 100%	20 à 30	5 à 15	0 à 15	0 à 15	0 à 15

5

Les compositions de l'invention sont fabriquées par mélange à l'état fondu des différents constituants (extrudeuses bavis, BUSS®, monovis) selon les techniques habituelles des thermoplastiques. Les compositions peuvent être

10 granulées en vue d'une utilisation ultérieure (il suffit de les refondre) ou bien de suite injectées dans un moule ou un dispositif d'extrusion ou de coextrusion pour fabriquer des tubes, des plaques, des films ou des profilés. L'homme de métier peut ajuster facilement la température de compoundage pour obtenir un matériau transparent, en règle générale il suffit d'augmenter la température de

15 compoundage par exemple vers 280 ou 290°C.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre des stabilisants, des antioxydants, des anti UV.

[Exemples]

On a utilisé les produits suivants :

**PASA** : polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, TA/BMACM, IA synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso- et téréphtalique (IA et TA) dans un rapport molaire 1/1/0,3/0,7.

**PA 11** : polyamide 11 de  $\overline{M_w}$  45000 à 55000.

**PA 11 cata** : un polyamide 11 de  $\overline{M_w}$  45 000 à 55 000 et contenant 3700 ppm de catalyseur acide phosphorique.

10 **PEBA** : un copolymère à blocs PA 12 de  $\overline{M_n}$  5000 et blocs PTMG de  $\overline{M_n}$  650 et de MFI 4 à 10 (g/10 min à 235°C sous 1kg ).

**L3210** : Lotader®3210 un copolymère éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique de proportions en poids 90 / 7 / 3 de MFI à 190°C sous 2,16 kg compris entre 4 et 6 qui est un copolymère statistique obtenu par  
15 catalyse radicalaire haute pression.

**PA 12** : un polyamide 12 de  $\overline{M_w}$  45 000 à 55 000.

**AX8840** : Lotader®AX8840 un copolymère éthylène- méthacrylate de glycidyle de proportions en poids 92 / 8 de MFI à 190°C sous 2,16 kg compris entre 4 et 6.

20 **Lyl** : Lotryl®7BA01 un copolymère éthylène/acrylate de butyle de proportions en poids 93/7 et de MFI à 190°C sous 2,16 kg compris entre 0.5 et 2.

**L/Lyl** : un mélange d' **AX8840** et de **Lyl** en proportions en poids 25/75.

Les résultats sont reportés sur le tableau 2 suivant. **Le polyamide amorphe (B)**  
25 est le IPDA,12 produit de condensation de l'isophorone diamine et de l'acide en C 12. La cristallinité est exprimée par l'enthalpie de fusion divisée par une constante. Le module de flexion est mesuré sur un échantillon conditionné 15 jours à 23°C et 50% RH (humidité relative). La sensation visuelle et la sensation au toucher sont déterminées sur la composition extrudée sous forme de feuille.  
30 Dans la colonne "exemples" le No suivi de "c" veut dire que c'est un exemple comparatif.

Tableau 2

exemples	(A) PA semi- cristallin complément à 100%	(B) PA amorphe à motif cycloaliphatique	(C) Polyamide souple	(D) Compatibilisant	(M) Modifiants souples	Transmission lumineuse (560nm, épaisseur 2mm)	T° de compoundage	Tf
1 c	PA11 + 25%PASA					> 80%	320	185
2 c	PA11					< 50%		189
3	PA11	10%				> 60%	<=270	189
4	PA11	25%				> 80%	<=270	189
5	PA11	40%				> 80%	<=270	185
6	PA11	25%	10% PEBA			> 80%	<=270	189
7	PA11	25%			6% L3210	> 80%	<=270	189
8	PA11	25%			6% AX8840	> 80%	<=270	189
9	PA11	25%	10% PEBA		6% L3210	> 80%	<=270	189
10	PA11	25%	10% PEBA		36% L/Lyl	> 60%	<=270	189
11 c	PA12					< 50%		178
12 c	PA12	25%				> 80%	350	
13 c	PA12	25%				< 30%	270	
14	PA12	10%		12% PA11cata		> 60%	<=270	178
15	PA12	25%		12% PA11cata		> 80%	<=270	178
16	PA12	25%		12% PA11		> 80%	<=300	
17	PA12	25%	10% PEBA	12% PA11cata		> 80%	<=270	
18	PA12	25%		12% PA11cata	6% L3210	> 80%	<=270	
19	PA12	25%	10% PEBA	12% PA11cata	6% L3210	> 80%	<=270	
20	PA12	25%	10% PEBA	12% PA11cata	36% L/Lyl	> 60%	<=270	

Tableau 2 (suite)

exemples	(A) PA semi- cristallin complément à 100%	(B) PA amorphe à motif cycloaliphatique	(C) Polyamide souple	(D) Compatibilisant	(M) Modifiants souples	Cristallinité	Module de flexion	Adhésion sur substrat	sensation visuelle	sensation toucher
1 c	PA11 + 25%PASA					19%	1350			
2 c	PA11					22%	1100	non		
3	PA11	10%				22%	1250			
4	PA11	25%				21%	1350			
5	PA11	40%								
6	PA11	25%	10% PEBA			21%	1250			
7	PA11	25%			6% L3210	21%	1250	oui	mat	
8	PA11	25%			6% AX8840	21%	1250	oui	brillant	
9	PA11	25%	10% PEBA		6% L3210	21%	1150	oui	mat	
10	PA11	25%	10% PEBA		36% L/Lyl	21%	600			doux
11 c	PA12					24%	1200	non		
12 c	PA12	25%								
13 c	PA12	25%								
14	PA12	10%		12% PA11cata		23%				
15	PA12	25%		12% PA11cata		21%				
16	PA12	25%		12% PA11						
17	PA12	25%	10% PEBA	12% PA11cata			1250			
18	PA12	25%		12% PA11cata	6% L3210		1250	oui	mat	
19	PA12	25%	10% PEBA	12% PA11cata	6% L3210		1250	oui	mat	
20	PA12	25%	10% PEBA	12% PA11cata	36% L/Lyl		600			doux

## REVENDICATIONS

1 Composition transparente comprenant en poids, le total étant  
5 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation:

10      ➤ soit d'au moins une diamine choisie parmi les diamines cycloaliphatiques et les diamines aliphatiques et d'au moins un diacide choisi, parmi les diacides cycloaliphatiques et les diacides aliphatiques, l'un au moins des motifs diamines ou diacides étant cycloaliphatique,

15      ➤ soit d'un acide alpha omega amino carboxylique cycloaliphatique,

15      ➤ soit d'une combinaison de ces deux possibilités,

15      ➤ et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi les acides alpha omega amino carboxyliques ou les éventuels lactames correspondants, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques,

20      • 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,

20      • 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),

20      • 0 à 40% d'un modifiant souple (M),

20      • avec la condition que (C)+(D)+(M) est compris entre 0 et 50%,

25      • le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) provient de la condensation d'un lactame ayant au moins 9 atomes de carbone, d'un acide alpha omega amino carboxylique ayant au moins 9 atomes de carbone ou  
30 d'une diamine et d'un diacide tels que la diamine ou le diacide ont au moins 9 atomes de carbone.

3 Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle (A) est le PA 11 ou le PA 12.

5 4 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (A) est un polyamide équilibré.

5 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la diamine cycloaliphatique du polyamide amorphe  
10 (B) est l'isophorone diamine.

6 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (C) est un copolymère à blocs polyamides et blocs polyethers.

15

7 Composition selon la revendication 6 dans laquelle le copolymère à blocs polyamides et blocs polyether est constitué de blocs PA 6 ou PA 12 et les blocs polyethers sont en PTMG.

20 8 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle (C) est un copolyamide.

9 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (A) est le PA 12 et (D) le PA 11.

25

10 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le compatibilisant (D) est un polyamide catalysé.

11 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (A) est le PA 12 et (D) le PA 11 catalysé.

30



12 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le modifiant souple (M) est choisi parmi les copolymères ethylene-polypropylène (EPR), EPDM greffés par l'anhydride maleique, les copolymères éthylène-(meth)acrylate d'alkyle-anhydride maleique, ces derniers copolymères mélangés avec des copolymères de l'éthylène et d'un (meth)acrylate d'alkyle.

13 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) :

le complément à 100% de (A),  
20 à 30% de (B),  
0 à 40% de (C),  
0 à 20% de (D),  
0 à 40% de (M),  
(C)+(D)+(M) étant compris entre 0 et 50%.

14 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) :

le complément à 100% de (A),  
5 à 40% de (B),  
0 à 30% de (C),  
0 à 20% de (D),  
0 à 30% de (M),  
(C)+(D)+(M) étant compris entre 0 et 30%.

15 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) :

le complément à 100% de (A),



- 10 à 30% de (B),
- 0 à 30% de (C),
- 0 à 20% de (D),
- 0 à 30% de (M),
- 5 (C)+(D)+(M) étant compris entre 0 et 30%.

16 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) :

- 10 le complément à 100% de (A),
- 20 à 30% de (B),
- 0 à 30% de (C),
- 0 à 20% de (D),
- 0 à 30% de (M),
- 15 (C)+(D)+(M) étant compris entre 0 et 30%.

17 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) :

- 20 le complément à 100% de (A),
- 10 à 30% de (B),
- 0 à 20% de (C),
- 0 à 20% de (D),
- 0 à 20% de (M),
- 25 (C)+(D)+(M) étant compris entre 0 et 20%.

18 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) :

- 30 le complément à 100% de (A),
- 10 à 30% de (B),

0 à 15% de (C),  
0 à 15% de (D),  
0 à 15% de (M),  
(C)+(D)+(M) étant compris entre 5 et 15%.

5

19 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) :

le complément à 100% de (A),  
10 20 à 30% de (B),  
0 à 20% de (C),  
0 à 20% de (D),  
0 à 20% de (M),  
(C)+(D)+(M) étant compris entre 0 et 20%.

15

20 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) :

le complément à 100% de (A),  
20 20 à 30% de (B),  
0 à 15% de (C),  
0 à 15% de (D),  
0 à 15% de (M),  
(C)+(D)+(M) étant compris entre 5 et 15%.

25

21 Objets constitués d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes tels que les plaques, les films, les feuilles, les tubes, les profilés les objets obtenus par injection et en particulier les films et les feuilles qu'on colle ensuite sur les skis.

30

22 Objets selon la revendication 21 qui sont décorés, par exemple par sublimation, et recouverts d'une couche de protection transparente constituée de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		HN/fo - AM 1732	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		01 01114	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
COMPOSITION TRANSPARENTE À BASE DE POLYAMIDE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		MONTANARI	
<b>Prénoms</b>		Thibaut	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	25, rue Gaston Folloppe	
	<b>Code postal et ville</b>	27300	BERNAY
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		RECOUILLE	
<b>Prénoms</b>		Christelle	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	9bis, rue Jacques Daviel	
	<b>Code postal et ville</b>	27550	NASSANDRES
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire ) Paris-la-Défense, le 26 janvier 2001 Henry NEEL Mandataire L.422.5 PP.351			

Thibaut Montanari et al.

"POLYAMIDE-BASED TRANSPARENT COMPOSITION"

Atocm-246

Millen, White, Zelano & Branigan P.C.

January 28, 2002